

MARINA D'AMBROSIO (*) & AUGUSTO MARCHESINI (**)

RICERCHE SULL'INQUINAMENTO AMBIENTALE
DA METALLI PESANTI
EFFETTUATE SU CAMPIONI DI MIELE

Riassunto. — Il miele prodotto dalle api, che raccolgono nettare dei fiori e melata prodotta dagli escreti zuccherini degli insetti, può contenere metalli pesanti. Infatti l'attività di raccolta delle api espone gli insetti ad un contatto con l'ambiente inquinato. Un confronto effettuato su alcuni campioni di miele provenienti da diverse località ritenute inquinate o no, presenta tenori di metalli pesanti in funzione del grado di inquinamento ambientale e in funzione del tempo di raccolta del nettare e/o melata. Alcuni campioni prelevati in località non inquinate presentano un tenore di metalli pesanti al limite della sensibilità analitica della tecnica dell'assorbimento atomico.

Abstract. — *Researches on contamination by heavy metals in honey samples.*

Honey produced by bees which pick the nectar from flowers and/or from sugary excretions of insects, may contain heavy metals. As a matter of fact, the picking activity of bees exposes the insects to the contact with a contaminated environment. A comparison carried out on some samples of honey coming from different areas, thought to be or not to be polluted, shows a heavy metals content in function of the degree of environmental pollution and in function of the picking time of nectar and/or honeydew. Some samples drawn in non-polluted areas show a heavy metals content at the limit of the analytical sensitivity of the atomic absorbance technique.

Introduzione.

Il miele è un prodotto alimentare che le api domestiche elaborano dal nettare dei fiori, dalle secrezioni zuccherine provenienti da parti vive di piante o che si trovano sulle stesse, che esse bottinano. trasformano, miscelano con sostanze specifiche proprie, immagazzinano e maturano nei favi dell'alveare. I componenti principali del nettare sono i glucidi

(*) Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria Sezione Operativa di Apicoltura, Via Leonida Rech 36/42, 00156 Roma.

(**) Istituto Sperimentale per la Nutrizione delle Piante Sezione di Torino, Via Ormea 47, 10125 Torino.

con prevalenza di glucosio, fruttosio, saccarosio; le loro proporzioni variano a seconda della specie vegetale.

Il nettare delle piante attira gli insetti pronubi destinati a provocare la fecondazione del fiore. Le api bottinatrici infatti esplorano successivamente i fiori della stessa varietà, prelevano il nettare succhiandolo tramite la ligula dal fondo dei calici e lo immagazzinano nell'organo di raccolta, borsa melearia, e nel contempo fecondano i fiori trasportando il polline da un fiore all'altro.

Il processo di trasformazione del nettare in miele comincia nella borsa melearia dell'ape bottinatrice (cominciano ad agire gli enzimi secreti dalle ghiandole salivari), continua con il passaggio del nettare dall'una all'altra delle giovani api dell'alveare e si completa con la successiva maturazione nelle celle consistente nell'evaporazione che porta il contenuto di acqua intorno al 18%. Al termine del processo di preparazione risulta prodotto il miele, che possiede caratteristiche dietetiche di grande rilevanza, tali da giustificare l'uso a tutte le età.

Composizione media del miele: acqua 17,7%, fruttosio 40,5%, glucosio 34,02%, saccarosio 1,9%, destrine 1,51%, sostanze minerali 0,2%, altre sostanze 4,2%, granuli di polline, cera, proteine ed amminoacidi, sostanze coloranti, sostanze aromatiche, alcoli superiori, maltosio, enzimi, vitamina A, vitamina B1, vitamina B2, vitamina B6, vitamina H (biotina), acido folico, acido nicotico (niacina), acido pantotenico, vitamina C, acetilcolina.

Il miele è un alimento energetico perché il suo contenuto calorico è di 320 calorie ogni 100 gr. ed è costituito per il 75% da glucidi. Il miele contiene prevalentemente zuccheri semplici (monosaccaridi: 34,02% di glucosio e 40,5% di fruttosio). Questi vengono direttamente assimilati dall'organismo senza che sia necessario il processo digestivo. Il miele rappresenta quindi una forma di energia che l'organismo può usare quasi istantaneamente, è particolarmente indicato per alimentazioni leggere sia per gli anziani che per bambini.

Per produrre il miele, le api devono esplorare molti fiori e compiere numerosi viaggi per accumulare zuccheri indispensabili all'elaborazione enzimatica del miele.

E' noto che l'ambiente naturale ove vivono le api oggi può presentare una contaminazione da metalli pesanti, diffusi principalmente dalle acque d'irrigazione (1) e gas di scarico di automezzi. L'attività di raccolta del nettare e/o melata, escreto zuccherino emesso da insetti, espone sempre più le api ad un contatto con l'ambiente contaminato.

Si può quindi pensare che il miele possa mostrare qualitativamente la contaminazione ambientale ed essere un sensibile rilevatore della quantità dei metalli pesanti presenti nell'ambiente stesso.

Una ricerca sul tenore di metalli pesanti contenuti nel miele prodotto in zone agricole sottoposte ad un degrado ambientale, costituisce una necessità sia per la valutazione della qualità ed igienicità del prodotto, sia per la tutela della salute del consumatore. Inoltre un confronto con diversi tipi di miele ottenuti in luoghi di produzione più o meno vicini alle città industriali o in zone ritenute non inquinate, consente di valutare le caratteristiche bromatologiche qualitative e quantitative e parallelamente fornisce un indice dell'inquinamento ambientale da metalli pesanti.

Materiale e metodi.

I campioni considerati presentavano le seguenti caratteristiche:

- *Campione n. 1 (Corchiano)*: di colore scuro; all'analisi microscopica è risultato melata di quercia. Proveniente da una zona del viterbese, lontana da importanti strade di comunicazione.
- *Campione n. 2 (Civita Castellana)*: monoflorale di trifoglio rosso, proveniente da zone simili al campione n. 1.
- *Campione n. 3 (Castel Porziano)*: monoflorale di erica, con notevole presenza di asfodelo, proveniente dalla tenuta Presidenziale di Castel Porziano, vasto territorio naturale sulla fascia litoranea, non molto lontano, in linea d'aria, dall'aeroporto di Fiumicino e da quello militare di Pratica di Mare.
- *Campione n. 4 (Torino)*: proveniente dalla città di Torino, raccolto nella zona del Parco del Valentino durante la stagione primaverile.
- *Campione n. 5*: stessa provenienza del campione precedente, raccolto durante la stagione estivo autunnale, ottenuto dallo stesso alveare.
- *Campione n. 6 (Fenestrelle)*: proveniente dalla zona di Fenestrelle (1100 m s.l.m.) in provincia di Torino. L'alveare è posto nelle vicinanze della strada statale per il Sestriere.
- *Campione n. 7*: proveniente dalla località « Fico Rosso » Medesano (Parma) - monoflorale *Robinia pseudoacacia*.

Preparazione del campione.

La ricerca è stata orientata sulla determinazione dei seguenti elementi: Calcio, Magnesio, Ferro, Manganese, Zinco, Cromo, Piombo, Cadmio e Selenio. Il campione pesato, in quantità variabile da 1.5 a 2.5 gr. è stato sciolto in acqua e acido nitrico (1 ml di acido nitrico concentrato in 20 ml di acqua), scaldando moderatamente per pochi minuti sotto agita-

zione (50°C). Dopo raffreddamento la soluzione è stata diluita a 50 ml con acqua. Nell'analisi del Selenio, l'acido nitrico è stato sostituito da acido cloridrico (ca. 20 ml in 50 ml di acqua) per migliorare la sensibilità nella successiva determinazione strumentale. Tutta la vetreria utilizzata è stata preventivamente lavata con una soluzione di acido nitrico al 10% e risciacquata ripetutamente in acqua bidistillata per evitare contaminazioni dei campioni.

Tecniche strumentali e apparecchiature impiegate.

Le determinazioni sono state effettuate impiegando la tecnica della Spettroscopia ad Assorbimento Atomico. Tale tecnica si è dimostrata utile per la ricerca, data la buona sensibilità ottenibile ed una assoluta mancanza di interferenze, in modo tale da evitare laboriosi trattamenti del campione, che avrebbero aumentato le possibilità di contaminazione dello stesso, prolungando, inoltre, i tempi di analisi.

In base alle quantità dei vari elementi presenti nei campioni è stato scelto il sistema di atomizzazione in fiamma o senza fiamma.

Nel caso del Calcio, Magnesio, Ferro, Manganese e Zinco, presenti in concentrazione di mg/L nella soluzione d'attacco, è stata utilizzata la fiamma, mentre per elementi come Cromo, Piombo, Cadmio e Selenio, le cui concentrazioni erano circa mille volte inferiori, è stata utilizzata l'atomizzazione in fornetto di grafite o la tecnica degli idruri (Selenio) (2-5).

La strumentazione utilizzata era dotata di un correttore del fondo con lampada ad arco al Deuterio, per la sottrazione automatica degli assorbimenti aspecifici.

Tali errori possono essere dovuti ad una sovrapposizione dell'assorbimento dei prodotti di decomposizione della matrice sull'assorbimento specifico del metallo in analisi. Le apparecchiature impiegate erano inoltre dotate di microprocessore, le cui funzioni consistono:

1) nel calcolo automatico delle curve di calibrazione fino a cinque standards (oltre il bianco), consentendo quindi di effettuare eventuali determinazioni in un intervallo analitico molto ampio;

2) nella memorizzazione delle curve di calibrazione stesse (fino ad un massimo di dieci);

3) nel trattamento statistico dei dati (calcolo automatico di media, deviazione standard e deviazione standard percentuale su un dato numero di letture del campione) dando, pertanto, un'immediata possibilità di valutare la precisione della determinazione.

Lo spettrofotometro utilizzato (modello IL 551 della Instrumentation Laboratory) è dotato di un terminale video inserito nello strumento. L'utilità del video è risultata molto evidente nel sistema di atomizzazione in fornello di grafite, dove la visualizzazione contemporanea del segnale specifico, dovuto all'assorbimento del metallo, e di quello aspecifico, dovuto alla matrice, consente una rapida e corretta programmazione termica dell'analisi, specialmente per elementi volatili come il Piombo o il Cadmio, più soggetti a eventuali perdite durante la fase di trattamento termico precedente all'atomizzazione.

Il modello di fornello di grafite utilizzato è dotato di controllo della temperatura con circuito a contro-azione (feed-back), molto utile soprattutto per le temperature inferiori a 100°C, e di un sistema di lettura digitale della temperatura stessa durante lo svolgimento del programma termico di analisi.

Il metodo utilizzato nell'analisi del Selenio comporta la trasformazione chimica dell'elemento in idruro (SeH_3) per reazione con una soluzione di NaBH_4 (0.5%) in NaOH 1%.

Per favorire la reazione, il campione deve contenere circa il 15% di acido cloridrico. L'aggiunta del reattivo avviene automaticamente in quantità regolabili con il volume del campione da trattare. Al termine della reazione, il ciclo viene automaticamente concluso mandando, tramite un flusso di Argon, l'idruro in una cella di quarzo, posta sul cammino ottico della sorgente e scaldata dalla fiamma (Aria-Acetilene). Nella cella avviene la decomposizione dell'idruro ed il conseguente assorbimento.

Risultati.

Come si vede nella Tabella 1 i diversi campioni di miele mostrano ampia variazione dei tenori dei metalli pesanti.

Tra questi, il campione di miele della tenuta Presidenziale di Castel Porziano, prodotto dalla fioritura monoflorale di erica e di asfodelo, mostra il minor tenore di metalli pesanti. In questo campione di miele gli elementi, Zinco, Ferro, Cromo e Piombo risultano in quantità decisamente inferiore a 0,2 ppm.

Il miele prodotto nella zona del Parco del Valentino (campione n. 4) rivela, per contro, tenori molto più elevati di metalli pesanti. Lo Zinco è, infatti, presente in misura tre volte superiore, il Cromo diciotto volte ed il Ferro quattro, rispetto al prodotto di Castel Porziano. Inoltre, il miele ottenuto a Torino nel periodo primaverile presenta una composizione di metalli pesanti sensibilmente inferiore allo stesso prodotto ottenuto nella stagione estiva/autunnale. La quantità di Piombo nel miele primaverile, raccolto a Torino, è simile ai primi tre campioni, mentre il campione di

Fenestrelle ha un tenore di Piombo tre volte più elevato. Il Piombo presente nel miele estivo/autunnale di Torino risulta ventotto volte più elevato dello stesso raccolto in primavera. Il Cadmio nel miele estivo/autunnale di Torino è presente in quantità di 0.2 ppm circa. Nel campione n. 7 è inferiore a 0.01 ppm, il tenore del metallo pesante è venti volte inferiore al campione n. 5.

TABELLA 1.
Concentrazione degli elementi (valori in ppm)

Campioni	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Se	Cr	Pb	Cd
1	67.3	168	6.8	3	3.1	<0.03	0.1	0.19	—
2	48.3	64	2.5	1.74	0.9	<0.03	0.054	0.15	0.05
3	93	75	2	4.4	0.9	<0.03	0.025	0.098	—
4	39	—	8.2	0.5	2.7	<0.03	0.45	0.083	—
5	—	—	13.75	2.25	2.5	—	—	2.37	0.187
6	67.5	49	2.7	3.6	1.7	<0.03	0.39	0.3	—
7	15.9	—	1.3	0.33	—	—	—	0.16	<0.01

Discussione.

Come si vede dai risultati (Tab. 1), la composizione del miele dei campioni esaminati risente delle condizioni pedo-climatiche della zona produttiva e dell'inquinamento ambientale. I campioni n. 3 e 7 sono risultati non inquinati da metalli pesanti. I campioni di miele (nn. 1, 2, 6) raccolti in zone ritenute non contaminate mostrano tenori di metalli pesanti non trascurabili, particolarmente il campione di miele n. 6, prelevato a 1100 m, presenta un tenore di Piombo inferiore solo al campione raccolto a Torino (n. 5). Tale contenuto di Piombo può dipendere dal traffico automobilistico particolarmente intenso nella zona montana e nella città di Torino.

I tenori di metalli pesanti, per esempio il Piombo, possono variare in base al tempo di accumulo del miele (campione n. 4 e 5 ottenuti dallo stesso alveare in due stagioni diverse). Tale variazione può essere dovuta sia al minor tempo di raccolta del miele primaverile (un mese circa) rispetto al miele estivo/autunnale (4 mesi circa) e di esposizione delle api all'ambiente contaminato, che alla elevata presenza di melata contenuta nel miele estivo/autunnale di Torino, dovuta ad una notevole diffusione di insetti (afidi).

Il Cadmio si presenta elevato nelle zone inquinate (campione n. 5), mentre nel campione n. 2 e 7 il contenuto del metallo è nei limiti della sensibilità analitica strumentale. Il tenore del Cadmio nei campioni di miele ottenuto in zone inquinate, in seguito ad alimentazioine, può alterare il contenuto di Cadmio totale presente nell'uomo adulto (25-30 mg) con possibili conseguenze sulla salute del consumatore.

Da questa ricerca si può concludere che il miele rivela qualitativamente la contaminazione ambientale dei metalli pesanti ed è un sensibile indicatore delle quantità dei metalli pesanti presenti nell'ambiente.

Il miele come alimento dovrebbe essere analizzato prima del consumo per conoscere la composizione dei metalli pesanti, eventualmente presenti nell'alimento stesso. Tali metalli possono essere dannosi alla salute del consumatore dopo una prolungata alimentazione.

Gli Autori ringraziano la Instrumentation Laboratory S.p.A. per la disponibilità della strumentazione ed in particolare il Dott. Paolo Galli ed il Dott. Luciano Cavignero per la preziosa collaborazione analitica offerta nel corso del presente lavoro.

Gli Autori ringraziano il Prof. Marletto dell'Istituto di Apicoltura e Bachicoltura dell'Università degli Studi di Torino per la fornitura del campione di miele di Fene-strelle.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BELLINI P., 1974 - Irrigazione delle Marcite con Acqua inquinata del Naviglio Grande - *Italia Agricola*, 3, n. 3.
BELLINI P. e Collab., 1976 - Irrigazione delle Acque della Roggia Vettobbia - *Italia Agricola*, 2, n. 2.
- [2] KAHN H., CONLEY H. L. & SOTERA J. I., 1980 - *American Laboratory*, 12 (8), 72.
PETER F., GROWCOCK & STRUNG G., 1979 - *Analitica Chimica Acta*, 104, 177.
SMITH A. E., 1975 - *Analyst*, 100, 300.
- [3] Atomic Absorption Methods Manual - Vol. 1, Standard Conditions for Flame Operations - Instrumentation Laboratory Inc. (Analytical Instrument Division).
- [4] Atomic Absorption Methods Manual - Vol. 2, Flameless Operations - Instrumentation Laboratory Inc. (Analytical Instrument Division).
- [5] Atomic Vapor Accessory 440 - Operator's Manual - Instrumentation Laboratory Inc. (Analytical Instrument Division).